



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10004894 A**(43) Date of publication of application: **13.01.98**

(51) Int. Cl.

**A23L 1/035**  
**A23L 1/212**(21) Application number: **09061564**(22) Date of filing: **14.03.97**(30) Priority: **15.03.96 FR 96 9603274**(71) Applicant: **SYST BIO IND**(72) Inventor: **MAZOYER JACQUES**  
**LEROUX JACKY**  
**BRUNEAU GERARD**

(54) **EMULSIFIER FOR PECTIN OF FRUIT OF ORANGES AND APPLE DEGRADED INTO LOW MOLECULAR WEIGHT AND USE AS EMULSION STABILIZER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To use a pectin of fruit of oranges and apple which are degraded into low molecular weight as an emulsifier and an emulsion stabilizer having excellent emulsifying action and stabilizing action and useful in food field.

SOLUTION: A pectin of fruit of oranges and apple degraded into <80000, preferably 10000-50000 low molecular weight is used as an emulsion or an emulsion stabilizer. Furthermore, viscosity in 2% aqueous solution of pectin degraded into low molecular weight, measured by Brookfield viscometer at 25°C is preferably <80cPs, preferably 5-50cPs, especially preferably 5-20cPs.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-4894

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 2 3 L	1/035		A 2 3 L	1/035
	1/212			1/212
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-61564	(71) 出願人	597035964 システムズ ビオーアンドユストリーズ フランス国 92641 ブローニュピランク ウル セデックス プラス デ エル 4
(22) 出願日	平成 9 年(1997) 3 月14日	(72) 発明者	マゾヤ ジャック フランス国 50500 カレンタン シテ オビ 3
(31) 優先権主張番号	9 6 0 3 2 7 4	(72) 発明者	ルルウ ジャッキイ フランス国 50500 ポブテ ラ ブウル (番地無し)
(32) 優先日	1996年 3 月15日	(72) 発明者	ブルニュ ジェラルール フランス国 06370 ムアン-サトウ シ ュマン ド ラ フウ 930
(33) 優先権主張国	フランス (F R)	(74) 代理人	弁理士 渡辺 望穂 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 低分子化した柑橘類の果実やリンゴのペクチンの乳化剤および乳化安定剤としての使用

(57) 【要約】

【課題】 リンゴや柑橘類の果実のペクチンの新規な用途の提供。

【解決手段】 低分子化した柑橘類の果実やリンゴのペクチンを乳化剤および乳化安定剤として使用する方法。ここで、該低分子化したペクチンの分子量は80,000未満で、25℃下においてBrookfield粘度計により測定した2%水溶液中における粘度は80cps未満である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】低分子化した柑橘類の果実やリンゴのペクチンを乳化剤および乳化安定剤として使用する方法。

【請求項2】前記低分子化したペクチンの分子量が80,000未満である請求項1に記載の使用方法。

【請求項3】前記低分子化したペクチンの分子量が10,000～50,000である請求項1または2に記載の使用方法。

【請求項4】25℃下においてブルックフィールド(Brookfield)粘度計により測定した前記低分子化したペクチンの2%水溶液中における粘度が80cps未満である請求項1～3のいずれかに記載の使用方法。

【請求項5】前記粘度が5～50cpsである請求項4に記載の使用方法。

【請求項6】前記粘度が5～20cpsである請求項4に記載の使用方法。

【請求項7】前記低分子化したペクチンが、50～99℃の温度で、pHを1～3にするのに十分な量の希強酸により処理し、100～130℃、好ましくは120℃になるまで5～15分間熱処理をし、分離、および精製して得られる請求項1～6のいずれかに記載の使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に食品分野における低分子化したリンゴや柑橘類の果実のペクチンの乳化剤および乳化安定剤としての使用方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ペクチンは構造、化学的性質、および物理的性質が研究された多糖である。より正確には、ペクチンは $\alpha$ 1-4位で結合し、エステル化の程度が高いまたは低い差はあるがメタノールによりエステル化されたガラクトロン酸の重合体である。それらはロイエルウィスウラーとジェイムズ エヌ ペミラーにより出版された「産業上利用しうるゴム」という題名の本の第3版の10章257～293頁でクラウス ロリンにより詳細に述べられた。

【0003】ペクチンには2つの異なったクラスがある：ガラクトロン酸基の少なくとも50%がエステル化されている高度にメチル化されたペクチン、または“HMペクチン”、および50%未満のガラクトロン酸がエステル化されているメチル化の程度が低いペクチンまたは“LMペクチン”である。ときには、ペクチンの二級アルコール基も酸性基を持っていることができ、例えばアセチル基またはフェルロイル基(feruloyl groups)である場合もある。中性の糖も多糖鎖には存在し得る；例えば、アラビノース、ガラクトース、またはキシロースのような他の糖が側鎖としてグラフト重合するのに対して、ラムノースは鎖に挿入され得る。

2

【0004】ペクチンは一般的に植物の細胞壁、より詳細には柑橘類の果実の皮やリンゴのしほりかすから抽出される。抽出工程は概して以下の段階からなる：

1) 酸や塩基処理で、ペクチンを溶解する；

2) 次に溶液中のペクチンを固体の残渣から分離するために精製する；

3) アルコールによる沈殿、または他の沈殿方法や水の除去によって溶媒からペクチンを分離する。

抽出条件は通常ペクチンの分子量を最大に保つように選ばれる；加水分解は通常50～99℃の間の温度で、1～3の間のpH値で、数分から数時間の間で行われる。得られたペクチンの分子量は通常80,000ダルトン以上である。

【0005】ペクチンの物理的性質はおもにその高い分子量とメチル化の程度と関係する；ペクチンは多少水が少なめの培地中でゲル化剤となり、牛乳中ではカゼインと結合し酸性培地中で牛乳を安定化する。その結果、糖ベースの培地(ジャム/マーマレード、トッピング、糖衣付けフルーツ(crystallized fruits)、焼きジャム等)および牛乳ベースの培地(カスタードタルト、サワーミルクドリンク等)中でのゲル化を中心とする応用分野がある。乳化剤としてのペクチンの使用も提示されている(ケミカル アブストラクト28巻、2808号、1934年、64巻、8855号、1966年、および米国特許1759182号)。ペクチンのなかで、サトウダイコンに由来するものは優れた乳化および安定化作用を同時に有することが知られている。サトウダイコンのペクチンは、ペクチンのゲル化現象を阻害するアセチル基を非常に多く有している点で、他のペクチンとは、特に柑橘類の果実やリンゴのペクチンとは違っている。

【0006】一方、これらのアセチル基の存在はこれらのペクチンに乳化剤および乳化安定剤として使用できる重要な界面活性作用を与える。この関係で“食品親水コロイド”、1巻、1号、71～88頁、1986年におけるI. C. M. DEA等による記事や、“食品構造”、12巻、411～426頁、1993年におけるNissim GARTIによる記事が参照される。EP-A1-0426434もサトウダイコンのペクチンと他のペクチンの違いに言及し、乳化安定作用を有する低分子のサトウダイコンのペクチンを記載している。驚くべきことに、低分子化された柑橘類の果実やリンゴのペクチンが通常アラビアゴムを用いるよりも非常に少量で優れた乳化および安定化作用を有することが見いだされた。これらの性質は柑橘類の果実とリンゴのペクチンは実質的にアセチル基がないので(サトウダイコンのペクチンが4%の含量に対して0.8%未満である)、ますます驚くべきことである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は

柑橘類の果実とリンゴのペクチンの使用方法に関する。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、低分子化した柑橘類の果実やリンゴのペクチンを乳化剤および乳化安定剤として使用する方法を提供する。ここで、前記低分子化したペクチンの分子量が80,000未満であるのが好ましく、10,000~50,000であるのが特に好ましい。また、前記低分子化したペクチンの2%水溶液中における粘度が、25℃下においてBrookfield粘度計により測定した場合、80cps未満であるのが好ましく、前記粘度が5~50cpsであるのがより好ましく、5~20cpsであるのが特に好ましい。さらに、前記低分子化したペクチンは、50~99℃の温度で、pHを1~3にするのに十分な量の希強酸により処理し、100~130℃、好ましくは120℃になるまで5~15分間熱処理をし、分離、および精製して得られるのが好ましい。

【0009】または、本発明は柑橘類の果実やリンゴのペクチンを低分子化してなる乳化剤および乳化安定剤を提供する。ここで、前記低分子化したペクチンの分子量が80,000未満であるのが好ましく、10,000~50,000であるのが特に好ましい。また、前記低分子化したペクチンの2%水溶液中における粘度が、25℃下においてBrookfield粘度計により測定した場合、80cps未満であるのが好ましく、前記粘度が5~50cpsであるのがより好ましく、5~20cpsであるのが特に好ましい。さらに、前記低分子化したペクチンは、50~99℃の温度で、pHを1~3にするのに十分な量の希強酸により処理し、100~130℃、好ましくは120℃になるまで5~15分間熱処理をし、分離、および精製して得られるのが好ましい。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本明細書において“乳化剤”は水中油滴型の多相系において界面活性力を有する化合物を示し、“安定化剤”は油滴の集合に対して水中油滴型の乳状液を安定化できる化合物を示す。本発明の目的に有利に適している低分子化された柑橘類の果実やリンゴのペクチンは80,000ダルトン未満の分子量を有するもので、好ましくは10,000~50,000ダルトンの間である。そのような分子量であればもはやペクチンは粘性のあるゲルを形成せず、ペクチンの通常の使用の要求に適合する。ブルックフィールド粘度計で60rpm、2%濃度、25℃で測定した、これらの低分子化したペクチンの水性溶液の粘度は、80cps未満であり、好ましくは5~50cpsで、特に好ましくは5~20cpsである。これに対して、同じ条件で測定した低分子化していない対応するペクチンやベースとなるペクチンの水性溶液の粘度は、常に50cpsより大きく、80cpsより大きいことが多く、ペクチンの由来

や化学的性質によって変化しうる。低分子化したペクチンの流体学的挙動はニュートン力学に従うが、これに対してベースとなるペクチンは偽塑性(pseudoplastic)である。本発明によって使用できる低分子化したペクチンの界面活性作用は、以下に記載のとおり、アラビアゴムの界面活性作用と類似している。本発明のペクチンは、重合度を低下させ得るいかなる化学的、物理的処理によっても、低分子化させ得る。

【0011】適当な処理の例を以下に示す。

10 ー酸加水分解処理、  
ー超音波処理、  
ーガンマ線処理、  
ー剪断による機械的分解処理、  
ーアルカリ性塩基によるβ脱離処理、  
ー酸素、塩素、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過酸化水素、フェントン試薬(Fenton's reagent)等のような酸化剤を使った酸化的脱重合、  
ー酵素的、微生物による分解  
20 またはペクチンの分子量の減少に至る他のあらゆる化学的、物理的処理。これらは当業者によく知られた方法で、例えばアクタ アリメンタリア、16(2)巻、143-153頁、1987年においてダブリュー、エッチ、デベンタースクライマーおよびダブリュー、ビルニックにより述べられている。

【0012】酸加水分解処理は、好ましい方法であり、以下に詳細に述べる。この方法において、一般的にペクチンを得るために用いられるもとなる材料、つまり柑橘類の果実やリンゴは、まず、数分から数時間、好ましくは30~120分の間、機械的剪断下で、50~99℃、好ましくは75~85℃で、pHが1~3になるのに十分な量の希釈した酸(HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> およびH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> のような強い鉱酸から選ばれる)で処理する。このように溶解したペクチンは、次いで、例えば溶液の温度を100~130℃、好ましくは120℃に上昇させ、この温度を数分、好ましくは5~15分保つことからなる熱処理にかける。得られた分解したペクチンは、それから遠心による上清除去および/またはパーライト、珪藻土、セルロース等の助けによる濾過により、懸濁液から分離される。精製したペクチンはアルコール(または金属塩)で沈殿させる前、または十分濃縮した後に直接乾燥される前に、限外濾過や蒸発により濃縮される。得られた、低分子化したペクチンは、次いで、乾燥され、粉末化される。

【0013】上述した方法は、高温酸加水分解処理である。より遅い、またはより速い分解条件、例えば100℃以下の温度で数時間の処理や100℃以上の温度で数分または数秒の速い条件を選ぶことも可能である。ペクチンの分解はまた工業的方法の他の段階、例えば、直接、または無溶媒下で再溶解あるいは再懸濁の後に行われる、濃縮、沈殿、または粉末化の段階においても実施

可能である。分解処理は、出発材料で直接行うこともできる。理由はわからないが、柑橘類の果実およびリングのペクチンの分子量の減少はその乳化、安定化力を向上させる。

【0014】このことは以下の測定により示される。

- ー界面または表面張力の測定、
- ー油滴の大きさの測定、および
- ー応用テスト。

低粘度発現力と水中油滴型の多相系に対するより高い界面活性力の特徴とする低分子化した柑橘類の果実やリングのペクチンはアラビアゴムが通常使われている応用分野、つまり飲料、ソフトドリンク用の乳化物、ソフトドリンク、シロップ、霧状にした調味料の担体、シャーベット、ソース、パン製品、菓子類等に、低使用量で用いる。

【0015】さらに、低分子化した柑橘類の果実およびリングのペクチンはある場合にはクリーム化する現象を抑える高粘度発現力を有する1または2以上の他の高分子量のポリマーと混ぜることもできる。これらの他のポリマーは例えばペクチン、キサンチン、ゲランガム、アルギン酸塩、グアール、イナゴマメ、カラゲニン、スターチおよびそれらのエステルならびにエーテル、セルロースおよびそれらのエステルならびにエーテル、ゼラチン等のような天然または修飾した親水性コロイドから選ぶことができる。

【0016】本発明によるペクチンはそれゆえ、例えばマーガリン、カロリー少なめのバター、サラダドレッシング、アイスクリーム、シャーベット、シリアル製品、クリーム、ムース、チーズ、チョコレート、肉の乳化物、肉と魚のムース、タフィーや他の菓子類、スナック食品等のような調合された食用乳化物にわたって乳化剤として用いる。それらの使用は精油乳化物、主に、ソフトドリンク用乳化物、ソクトドリンク、シロップおよび乳化または霧状にされた調味料を安定化するのに特に適している。

【0017】

【実施例】本発明は以下に記載の、いかなる限定もされない実施例によって、より詳細に述べられる。

実施例1ー低分子化した柑橘類のペクチン

Aー調整

柑橘類の皮を80℃で15分間滅菌水中に拡散した。得られた拡散液の皮の濃度は50g/lであった。硝酸(〜7N)がpHを1.6にするのに十分な量加えられた。懸濁液は防水性攪拌容器で80℃で60分間熱せられ、それから温度を120℃に上げて、10分間保持した。80℃に冷却した後、不溶性物質は濾過で除去した。澄んだ濾液は、次いで、硝酸でpH3.3に酸性にした2倍の容量のイソプロピルアルコールで沈殿された。沈殿はテガルクロス(Tergal cloth)で濾過して除去し、乾燥する前にイソプロパノール

で洗浄した。

【0018】Bー分子量の決定

IKA-WERK RW20機械的攪拌機のプロペラタービンに脱イオン水が100g入った250mlビーカーに浸して、1000rpmの回転速度で攪拌を始めた。セクションAで得られたペクチン300mgをボルテックス(the vortex)に注ぎ入れ、1時間15分間攪拌し続けた。酢酸エチレンジアミンを2g/l含んだ0.2M LiNO<sub>3</sub> 100mlを上記で得られた溶液に加えた。数分間攪拌を続けて、10mlのシリンジに装着した0.2μmワットマンアノトップ25フィルターで濾過した。濾過した溶液を2つのTSK GMP WXLカラムをつなげて付けたHPLCの100μlループに注入した。溶出は1g/l EDTAを含む0.1M LiNO<sub>3</sub> 溶液、pH7で、0.6ml/min、60℃で行い、検出はR1ERC 7510屈折指標検出器で行われた。分子量はWYATT DAWNのMALLS検出器で光散乱で決定された。セクションAに記載した方法で得られたペクチンの分子量が20,000〜40,000であることが決定された。

【0019】Cー粘度の測定

IKA-WERK RW20機械的攪拌機の刃は直径50mmのプロペラタービンを取り付け、150gの脱イオン水が入った250mlのビーカーに浸し、1000rpmの回転速度で攪拌を開始した。Aで得られたペクチン4.0gはボルテックスで拡散された。攪拌は、溶液が均一になるまで、20〜30分続けられた。水を加えて溶液の重量を200gに調節した。攪拌は数分続けられ、ビーカーは25℃の水槽中に置かれた。温度が25℃に保たれた後で、溶液の粘度を、粘度によって1番か2番のスピンデルを使って60rpmでブルックフィールドシンクロレトリック(Synchrolectric)型LV T粘度計で測定した。ペクチンの粘度は5〜10cpsであった。

【0020】ベースとなる柑橘類のペクチン(低分子化していない柑橘類ペクチン)2%水溶液の粘度を同じ条件下で測定した。この粘度は60〜70cps程度で、アラビアゴムの20%溶液の粘度は30cpsであった。2つのペクチンの流体特性は剪断速度の関数としてcps単位で粘度を測定することにより決定された。得られた結果は図1のグラフにプロットされており、粘度(cps)が縦軸で、剪断速度(s<sup>-1</sup>)が横軸である；実線がベースとなるペクチンに対応し、破線がAにより得られた低分子化されたペクチンに対応する。

【0021】実施例2ー実施例1のペクチンの乳化および安定化力

Aー界面張力と表面張力の測定

a) 界面張力

水が1.3g/lの安息香酸ナトリウムで安定化されたpH3.8の0.02Mクエン酸バッファーで置き変わ

ったこと以外は粘度の測定で記載したとおりに、2%ペクチン溶液が調整された。この溶液は水槽で25℃に自動的に温度が調節された。溶液は、次いで、タイプAP2504700ガラスマイクロファイバープレフィルターを装着したミリポアXX1004730ガラスフィルターで濾過された。

【0022】この溶液の70mlは内径が68mmで高さが40mmの結晶皿（パイレックス1470/02D参照）に置かれた。結晶皿はDu Nouyリング張力計（CSC no. 70535参照）の台に置かれ、リングは液体の液面下に沈められた。チップがついたモデル3100Nichiryoピペットを使って、25℃に調節されたパラフィンオイル40mlが液体表面に注がれた。この添加は2つの相が混ざらないように非常にゆっくり行われた。界面は数分安定に置かれて、界面の膜が破れるまで、界面の上にリングを持ち上げて張力が測定された。低分子化していないペクチンの2%溶液とアラビアガムの2%溶液の界面張力が同じ条件下で測定された。得られた結果は以下の表1に示す。 \*

表 1

製 品	分子量 (ダルトン)	DE* (%)	GA** (%)	表面張力 (dynes/cm)	界面張力 (dynes/cm)
低分子化した柑橘類のペクチン	24,600	63.3	80	52.4	22.3
低分子化した柑橘類のペクチン	36,500	66.3	81.5	43.2	18.1
柑橘類のペクチン	111,600	66.4	81.3	59.2	28.3
柑橘類のペクチン	140,200	70.5	82.1	61.9	35.2
柑橘類のペクチン	111,900	60.3	85	61.8	30.2
柑橘類のペクチン	101,400	60.4	83.6	59.9	27.6
柑橘類のペクチン	165,000	72.9	79	61.8	32.1
柑橘類のペクチン	119,400	64.9	83	68	38.6
柑橘類のペクチン	121,600	70.1	81.5	53.4	28.2
リンゴのペクチン	120,800	67.1	63.7	56.2	30
低分子化したリンゴのペクチン	13,000	66.3	66.3	45.4	20.6
リンゴのペクチン	159,000	75.1	54.7	70.5	39.9
リンゴのペクチン	97,700	63.8	74.5	63.1	33.5
リンゴのペクチン	109,700	62.3	73.2	54.2	33.3
リンゴのペクチン	186,300	74.6	40.4	59.6	33
アラビアゴム				47.3	19.7

\* DE : 以下に示すとおり決定されたエステル化度

\*\* GA : 以下に示すとおり決定されたガラクトロン酸含有量

【0025】B-エステル化度とガラクトロン酸の含有量の測定

ペクチンのエステル化度（DE）はガラクトロン酸100当量についてのエステル化されたカルボキシル基の数である。ガラクトロン酸含有量（GA）は粗精製サンプルの100gあたりのガラクトロン酸（分子量194.1）の重量である。これらの測定は2段階でなされる；1-滴定による遊離酸の量の測定、2-滴定によるけん化後の遊離酸の量の測定。

【0026】ペクチンサンプルのおよそ0.500gを

\* 【0023】b) 表面張力

CSC SCIENTIFIC COMPANY, Inc製のDu Nouy no. 70535リング張力計を使って、pH3.2で緩衝化された、実施例1Aで得られたペクチンの2%水溶液の表面張力が、パラフィンを添加しない以外は、界面張力を測定するためのセクションaに記載の方法により測定された；測定は水-空気の界面で行われた。低分子化していない柑橘類とリンゴのペクチンの2%水溶液の表面張力と、実施例1に記載の方法で得られた低分子化したリンゴのペクチンの表面張力も同じ条件下で測定された。同様に、アラビアガムの20%水溶液の表面張力も同じ条件下で測定された。以下の表1に並べられた得られた結果は低分子化された柑橘類のペクチンと低分子化されたリンゴのペクチンの表面張力がアラビアガムの20%溶液の表面張力と似ていることを示す。

【0024】

【表1】

測り分ける。粉末が定量的に250mlのコニカルフラスコに移されて、2mlイソプロパノールで湿らされ、脱イオン水120mlが加えられる。混合液は、全てが溶解するまで、マグネチックスターラーで攪拌される。アンバーライト® IR200、IRA410イオン交換樹脂（それぞれ3volと5vol）の混合物10gが加えられる。攪拌は15分間続けられ、混合液はそれから500ml吸引フラスコに固定されたXX1004730支持体上に搭載されたミリポアAP2504700ガラスマイクロファイバードフィルター上で吸引され濾過さ

9

れる。溶液は500mlコニカルフラスコに移され、樹脂、フィルターおよびフラスコは煮沸した脱イオン水およそ100mlで洗浄される。プロモチモールブルー溶液（プロモチモール0.5g、95v%エタノール20ml、脱イオン水80ml）4～5滴が加えられ、混合液は0.1N水酸化ナトリウムで滴定される（ボリウムV1とする）。0.1N水酸化ナトリウム100mlが添加され、フラスコには栓がされ、室温で1時間攪拌が続けられる。0.1N塩酸100mlとプロモチモールブルー溶液2～3滴が加えられ、混合液は0.1N水酸化ナトリウムで滴定される（ボリウムV2とする）。エステル化の程度とガラクトロン酸含量は、続いて、以下の式を使って計算される：

【0027】

【数1】

$$DE(\%) = 100 \times \frac{V1}{V1 + V2}$$

$$GA(\%) = \frac{V1 + V2}{m} \times 194.1,$$

ここでV1とV2はml単位でmはg単位である。

【0028】C-流体特性

実施例1Aで得られたペクチンの2、3、および4%溶液の流体特性は以下のとおり決定された：低分子化された柑橘類のペクチンの2、3、および4%(W/W)溶液が1.3g/lの安息香酸ナトリウムで安定化されたpH3.8の0.02Mクエン酸緩衝液で調整された。IKA-WERK RW20機械的攪拌機のタービンが150gのクエン酸緩衝液が入っている本体の重量を引いた250mlビーカーに浸され、1000rpmで攪拌が始められた。適当な量の低分子化された柑橘類のペクチンと粉末アラビアゴムはボルテックスで拡散され、全てが溶解するまで攪拌が続けられた。

【0029】ビーカーの重さは緩衝液を加えて風袋200に調節された。次いで、ビーカーはプラスチックフィ

10

ルムで蓋をされ、水槽で20℃に保たれた。流れ曲線はRHEO製のCarri-Med CSL100レオメーターで測定され、測定系は水平円錐(plane cone)（円錐の直径は6.0cmで、角度は3'58"）で、空隙は127μmである。圧力は0～25N/m<sup>2</sup>で直線的に10分かけて上昇させ、10分かけて減少させた。得られた速度勾配はかけた圧力のそれぞれの値について記録された。アラビアゴムの2%溶液の流体特性は同じ条件で決められた。得られた結果は図2のグラフに示され、Paで表される圧力は縦軸に示され、s<sup>-1</sup>で表される勾配は横軸に示される。低分子量化された柑橘類のペクチンの流体特性は全般的にアラビアゴムに類似しており、図2に示すとおり、これら双方の産物ともニュートン特性を有している。このように低分子量化されたペクチンの使用濃度は30%のアラビアゴムの流体特性を越さずに、4%にまであげることができる。

【0030】D-油滴の大きさの測定

実施例1Aにしたがって得られた低分子化された柑橘類のペクチンは、以下に記載のとおり、Bios Boissons, 第26年間号、1月-2月1995年、252号においてM. TERRAY等により記載された技術にしたがってレーザー粒度計を使って油滴の大きさを測定することによって、合体に対して乳状液を安定化しうる安定化作用を有する。油滴のサイズは、テスト用ペクチンやアラビアゴムをX%含有し、水相がpH3.8に緩衝化された精製オレンジ油を4重量%含む乳状液で測定された。乳状液は精油と水相の混合物を、Waringブレンダーに3分間に通すことにより得られた。油滴の中間サイズは、1、4、7、または14日間保存した後で、Malvernマスターサイズレーザー粒度計で測定した。油滴の中間の直径はμm単位で表2に示され、低分子化した柑橘類ペクチンにより、アラビアゴムにより得られるのと同じくらい細かく、安定な乳状液を得ることが可能になることを明らかにする。

【0031】

表 2

	D=0	D=1	D=4	D=7	D=14
20%アラビアゴム	1.1				1.3
30%アラビアゴム	0.9				1.2
実施例1Aの2%ペクチン	1.3	1.2		1.2	1.2
実施例1Aの3%ペクチン	1.1		1.1		
実施例1Aの4%ペクチン	1.0		1.0		
2%ベースペクチン	3.3	3.0		3.7	3.3
3%ベースペクチン	1.8		5.6		
4%ベースペクチン	1.6		5.1		

【0032】精製オレンジ油の油滴の中間サイズ（D 0.5）はソフトドリンク用乳状液中のペクチン濃度の関数および時間の関数としても測定された。得られた結果は図3aと3bのグラフに示される；図3aは低分子化していないペクチンの濃度の関数として油滴のサイズを示すもので、図3bは実施例1Aにしたがって得られた低分子化されたペクチンの濃度の関数として油滴のサイズを示す。

#### 【0033】実施例3

ソフトドリンク用の乳状液およびソフトドリンクの安定化 30

現在乳状液の工業生産に使われている天然乳化剤には主に2つのタイプの多糖類がある；アラビアゴムと“Emulgum”という商標で知られており、CNI（Colloides Naturels IRANEX）により市販されているベース乳状ゴムである。後者のゴムは、アラビアゴムと比較して、かなり低使用量で、本質的に優れた乳化作用が備わっている。ベース乳状ゴムの

特性を実施例1Aの柑橘類ペクチンと比較した（低分子化しないペクチンは粘度が高過ぎたので試験しなかった）。

【0034】本実施例で使用したベース乳状ゴムは異なった種類のアカシアの滲出液を組み合わせて、白い粉末にしたもので、BROOKFIELD LVF粘度計60rpm、20℃で30分間攪拌した後で測定した該ゴムの5%水溶液の粘度は120～160cpsである。ソフトドリンクは乳化剤、安息香酸ナトリウム、およびクエン酸を含む水相と精油とDamarゴム（組成は以下の表3に記載）を含む油相を、激しく攪拌して（1分間に5000rpm）、混合して作られた；このブレ乳状液は次いで300bar.で3回繰り返して均一化した。乳状液は光学顕微鏡での試験でチェックした；テストに合格するためには、精油の油滴の直径は1μmのオーダーでなければならない。

#### 【0035】



表 3

テ ス ト	コントロール	1	2	3	4
ベース乳状ゴム	50	—	—	—	—
実施例1Aのペクチン	—	20	30	40	50
安息香酸ナトリウム	1	1	1	1	1
クエン酸	10	10	10	10	10
Damar ゴム	45	45	45	45	45
オレンジブラジルHE	50	50	50	50	50
水	866	866	866	866	866
乳化剤 (%w/v)	5	2	3	4	5

【0036】顕微鏡でのコントロールによると全ての乳状液は優れており、特にペクチン濃度が高い時に優れていた。乳状液は以下の組成にしたがったソフトドリンクにおいてテストされた。

- ・乳状液（ソフトドリンク用）： 1.6 g
- ・クエン酸一水和物： 3 g
- ・シュクロース： 100 g
- ・炭酸水： q s p / 1 l

全てのドリンクは著しい安定性を示した：首の周りにリングができず、ソフトドリンクの均一性は良好で（注ぐ際に勾配ができない）、濁りがコントロールと同一であった。

#### 【0037】実施例4：霧状にした調味料

本実施例では実施例1Aに従って低分子化した柑橘類ペクチンの性質を調味料の霧状物との関連でベース乳状ゴムおよびの塩基性ペクチンと比較した。乳状液はマルトデキストラン担体、ガム、およびペクチンを含有する

水相と、精油を含有する油相を混合することにより作られた。油相を、ゆっくり攪拌しながら、ゆっくり水相に加えて、次いで一分間10,000rpmで激しく攪拌し、その後で250bar.でホモジナイザーをとおした。得られた乳状液は入口温度が180℃で出口温度が90℃の“Niro Production”型の噴霧器で乾燥された。調味料保持率はFlorentineレシーバーで精油の抽出後、得られた粉末で測定され、以下のように決定された。

#### 【0038】

##### 【数2】

$$\text{保持率} = \frac{\text{回収された量 (VOL)}}{\text{導入された量 (VOL)}} \times 100$$

結果は以下の表4に示す。

#### 【0039】

##### 【表2】

表 4

精油	アラビア ゴム	ベース 乳 状 ゴ ム	マルト- デキストラン	実施例1 A の ペクチン	ベース ペクチン	水	保存率
75	—	—	425	—	—	635	61
75	—	—	420.75	—	4.25	635	61.9
75	—	—	403.75	—	21.25	635	71.5
75	—	4.25	420.75	—	—	635	73
75	—	21.25	403.75	—	—	635	73
75	—	—	420.75	4.25	—	635	72.6
75	—	—	414.4	10.6	—	635	85
75	—	—	403.75	21.25	—	635	90
75	85	—	340	—	—	635	91
75	127.5	—	297.50	—	—	635	91.5
75	123.5	4.25	297.50	—	—	635	94
75	123.5	—	297.50	4.25	—	635	96.9
75	425	—	—	—	—	900	99

【0040】担体（横軸）に相関する乳化剤の%の関数として保持率（縦軸）を提示する図4のグラフは表4の結果を図示し、低分子量した柑橘類ペクチンの良好な挙動性を表す。

#### 【0041】

【発明の効果】本発明は、安定化作用を付与するアセチル基が欠如しているにもかかわらず、低分子化された柑橘類の果実やリンゴのペクチンには、通常用いられるアラビアゴムよりも非常に少量で優れた乳化および安定化作用があることを見だし、特に食品分野において有益な、低分子化したリンゴや柑橘類の果実のペクチンを乳化剤および乳化安定剤としての使用する方法を提供する。

#### 【図面の簡単な説明】

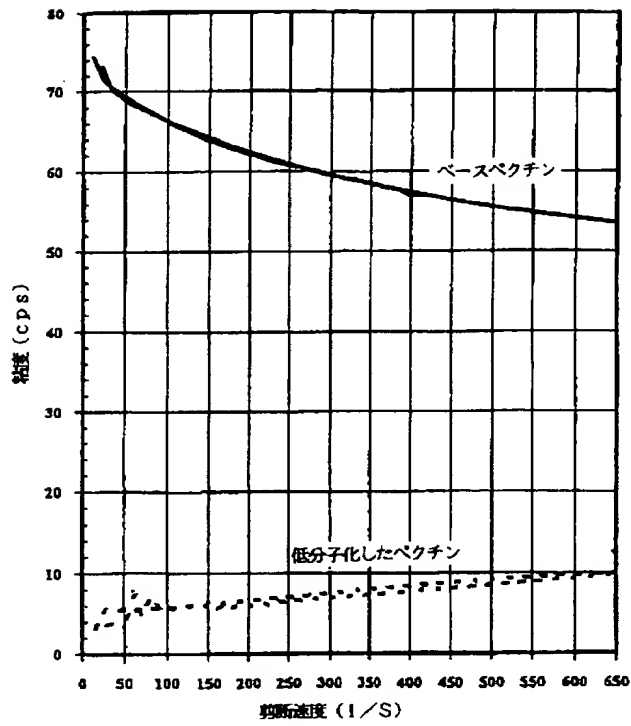
【図1】 低分子化した柑橘類のペクチンとベースとなるペクチン（低分子化していないペクチン）の2%水溶液の粘度を測定した結果を示した図である。

【図2】 20、および30%アラビアゴム水溶液と2、3、および4%の低分子化した柑橘類のペクチンの水溶液の流体特性を示した図である。

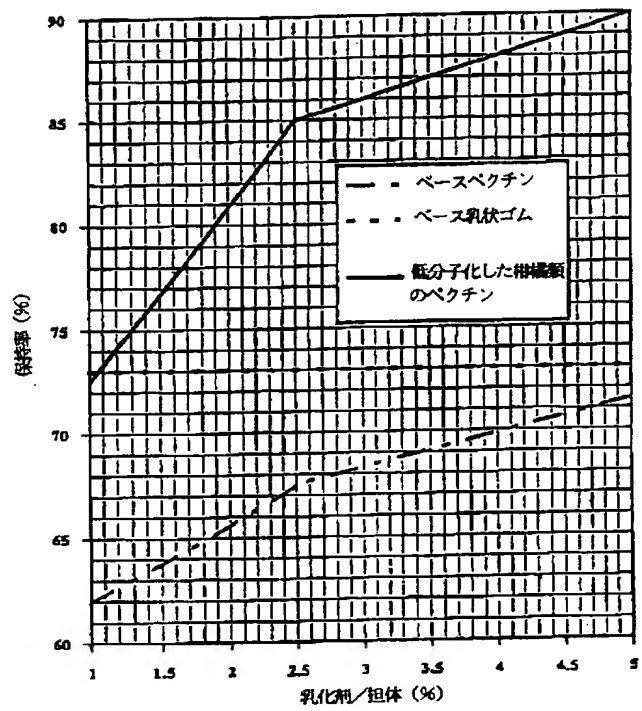
【図3】 図3aは低分子化していないペクチンの濃度の関数として油滴のサイズを示す図で、図3bは実施例1Aにしたがって得られた低分子化されたペクチンの濃度の関数として油滴のサイズを示す図である。

【図4】 担体と乳化剤の保持率の相関を示す図である。

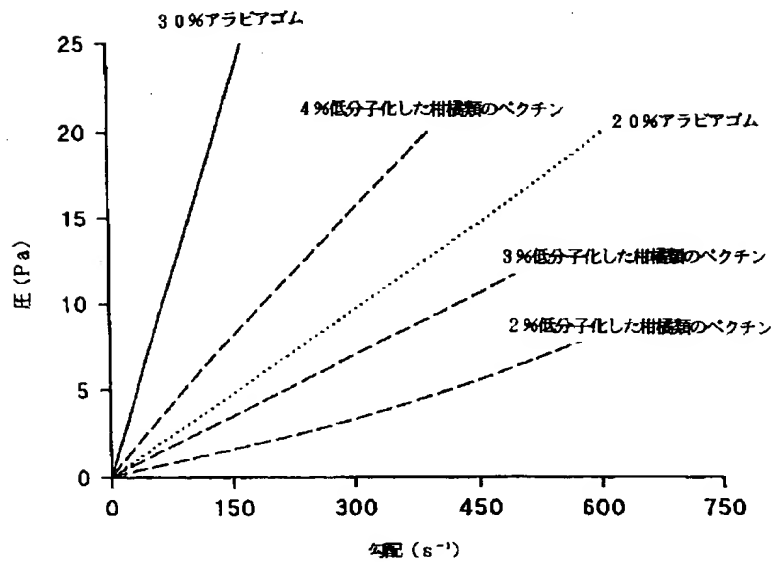
【図1】



【図4】



【図2】



【図3】

